



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 11 561.7

Anmeldetag: 17. März 2003

Anmelder/Inhaber: H. C. Starck GmbH, Coslar/DE

Bezeichnung: 3,4-Alkylendioxythiophen-Diole, deren Herstellung
und Verwendung in Kondensatoren

IPC: C 07 D 495/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

3,4-Alkylendioxythiophen-Diole, deren Herstellung und Verwendung in Kondensatoren

5 Die Erfindung betrifft 3,4-Alkylendioxythiophen-Derivate, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Oligo- oder Polymeren, insbesondere zur Herstellung von Feststoffelektrolyten für Elektrolytkondensatoren. Des weiteren betrifft die Erfindung Oligo- oder Polymere, die diese Verbindungen als Wiederholungseinheit enthalten.

10 Organische leitfähige Polymere besitzen ein breites Anwendungsspektrum. Beispiels-
haft sei der Einsatz zur Herstellung von Kunststoffbatterien, von Dioden oder
Transistoren oder von Solarzellen genannt. Als organische leitfähige Polymere
finden beispielsweise Systeme auf Basis von Polyacetylen, Poly(p-phenylen), Poly-
15 thiophen oder Polypyrrol Anwendung. Aus EP 340 512 B1 ist der Einsatz
organischer leitfähiger Polymere als Feststoffelektrolyt für Elektrolytkondensatoren
bekannt.

20 Es sind einige elektrisch leitfähige Oligo- bzw. Polymere bekannt, die aus Thiophen-
derivaten hergestellt werden. Ein besonderes Beispiel ist das Poly[3,4-ethylen-
dioxythiophen] (PEDT), das insbesondere in der kationischen Form mit Polystyrol-
sulfonsäure (PSS) als anionischer Komponente eingesetzt wird. PEDT-PSS ist unter
der Bezeichnung Baytron® P kommerziell erhältlich.

25 In EP 340 512 B1 wird die Herstellung eines Feststoffelektrolyten aus 3,4-Ethylen-
1,2-dioxythiophen und die Verwendung seines durch oxidative Polymerisation
hergestellten, kationischen Polymeren (PEDT) als Feststoffelektrolyt in Elektrolyt-
kondensatoren beschrieben. PEDT als Ersatz von Mangandioxid oder von
Ladungstransferkomplexen in Feststoffelektrolytkondensatoren senkt aufgrund der
30 höheren elektrischen Leitfähigkeit den äquivalenten Serienwiderstand des Kondensators und verbessert das Frequenzverhalten.

Der Reststrom eines solchen Kondensators hängt wesentlich von der Qualität des Polymerfilms ab: Dringt Graphit oder Silber durch den Polymerfilm und kommt dadurch in Kontakt mit dem Dielektrikum, so steigt der Reststrom drastisch an, da defekte Stellen in der Oxidschicht nicht mehr über die lokale Zerstörung des leitfähigen Polymers abgekapselt werden können (Selbstheilungseffekt).

Nach einer chemischen Polymerisation müssen gegebenenfalls die Salze, d.h. überschüssiges Oxidationsmittel sowie dessen reduzierte Form, herausgewaschen werden, um Schichten geeigneter Qualität zu erzielen. Andernfalls kann die Kristallisation der Salze im Laufe der Zeit zu einem erhöhten Serienwiderstand durch auftretende Kontaktwiderstände führen. Zudem können die Kristalle bei mechanischer Beanspruchung des Kondensators das Dielektrikum oder die äußeren Kontaktschichten beschädigen, so dass der Reststrom ansteigt. Es ist daher wünschenswert, die Kristallisation von Salzen des Oxidationsmittels sowie Restsalzen dessen reduzierter Form, die trotz Waschung noch im Kondensator verbleiben, zu unterdrücken.

Es bestand daher weiterhin Bedarf, die Leitfähigkeit und Qualität, wie sie für Schichten aus Poly(3,4-ethylendioxythiophen) bekannt ist, insbesondere im Hinblick auf vorangehend beschriebenen Einsatz in Elektrolytkondensatoren zu erhöhen, um eine höhere Leistungsfähigkeit zu erzielen. Dabei ist es vor allem wünschenswert, den äquivalenten Serienwiderstand und den Reststrom von Feststoffelektrolytkondensatoren weiter zu senken. Außerdem ist eine einfache Herstellung der Schichten bzw. der Elektrolytkondensatoren wünschenswert.

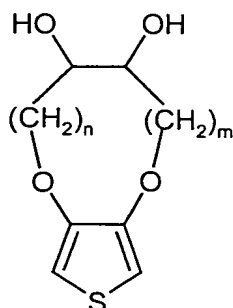
Um die Polymereigenschaften, insbesondere die Löslichkeit und Leitfähigkeit des Polymers gezielt auf die jeweiligen Anforderungen einstellen zu können, ist es notwendig, eine Vielzahl geeigneter Monomer-Bausteine zur Verfügung zu haben.

Die Aufgabe bestand daher darin, neue Thiophen-Derivate zur Verfügung zu stellen und Wege zu deren Herstellung aufzufinden. Insbesondere sollten solche Thiophen-

Derivate zur Verfügung gestellt werden, welche sich als Feststoffelektrolyte in Elektrolytkondensatoren eignen, wobei Leitfähigkeit und Qualität, insbesondere was die bessere Bindung von Restsalzen und die Homogenität betrifft, im Vergleich zu bekannten Polymeren, wie beispielsweise Poly(3,4-ethylenedioxythiophen), verbessert werden sollten.

Es konnten nun neue 3,4-Alkylendioxythiophen-Derivate hergestellt werden, die in der zyklischen Alkyleneinheit zwei Hydroxy-Gruppen enthalten. Diese Verbindungen zeichnen sich unter anderem dadurch aus, dass die Hydroxy-Gruppen die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln erhöhen und die Verbindungen durch weitere Umsetzungen an den Hydroxy-Gruppen weiter derivatisiert werden können. Die elektronische Struktur lässt sich so gezielt beeinflussen, was die Verbindungen als Monomere zur Herstellung leitfähiger Polymere besonders interessant macht. Durch die Gegenwart der Hydroxy-Gruppen wird weiterhin die Wechselwirkung zu Kondensatormaterialien erhöht.

Gegenstand der Erfindung sind also Verbindungen der Formel I

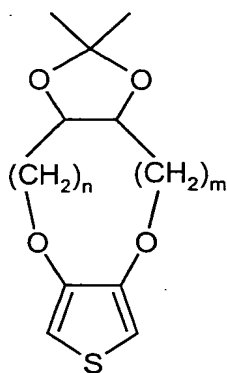


wobei n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen.

Vorzugsweise stehen n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 3, besonders bevorzugt stehen n und m für dieselbe Zahl, insbesondere bevorzugt bedeuten n und m jeweils 1.

Es kann für weitere Umsetzungen vorteilhaft sein, wenn die Hydroxy-Gruppen geschützt werden. Ein bekanntes Vorgehen zum Einführen einer Schutzgruppe für geminale Dirole ist die Umsetzung mit Aceton unter Bildung von 1,3-Dioxolanen. Die Schutzgruppe ist stabil gegenüber Basen und lässt sich durch Behandlung mit Säuren wieder entfernen.

Gegenstand der Erfindung sind daher weiterhin Verbindungen der Formel II



II,

10

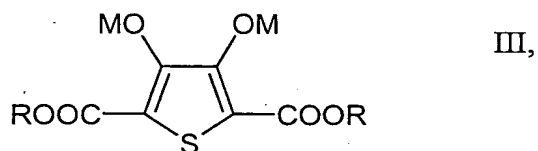
wobei n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen.

15

Vorzugsweise stehen n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 3, besonders bevorzugt stehen n und m für dieselbe Zahl, insbesondere bevorzugt bedeuten n und m jeweils 1.

Verbindungen der Formel I und II können beispielsweise durch Reaktion geeigneter Thiophene mit α,ω -Tosylat-substituierten Alkylen hergestellt werden.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I oder II, wobei ein Thiophen der Formel III



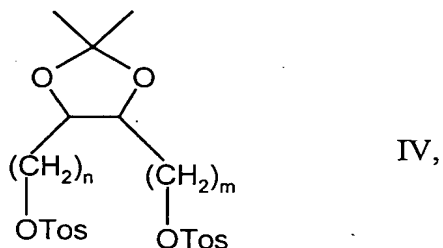
5 wobei

R für C₁-C₁₈-Alkyl und

M für H, Li, Na oder K steht,

10

mit einer Verbindung der Formel IV

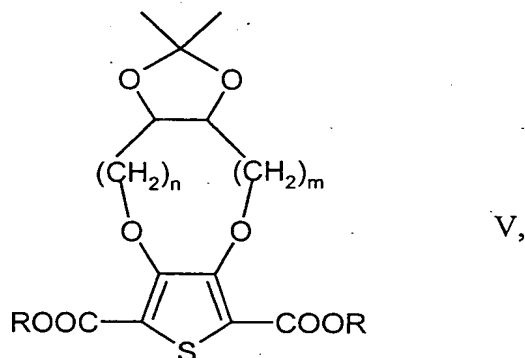


wobei

15

n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und Tos für p-Toluolsulfonyl steht,

zu einer Verbindung der Formel V



wobei

5

R, n und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

umgesetzt und die Verbindung der Formel V anschließend verseift, angesäuert und decarboxyliert wird.

10

Vorzugsweise steht R in den Formeln III und V für C₁-C₆-Alkyl, beispielsweise Ethyl oder Methyl, insbesondere bevorzugt für Methyl.

15

Die Umsetzung des Thiophens der Formel III mit der Verbindung der Formel IV kann beispielsweise bei Normaldruck unter Schutzgasatmosphäre (Ar, N₂) in dipolaren, aprotischen Lösemitteln in Gegenwart einer Base wie z.B. Kaliumcarbonat durchgeführt werden.

20

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid oder hochsiedende Ketone. Bevorzugt wird als Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon eingesetzt.

Die Umsetzung kann beispielsweise bei einer Temperatur von 80 bis 160°C, bevorzugt 90 bis 120°C durchgeführt werden.

25

Die Verseifung kann unter allgemein üblichen Bedingungen für eine solche Reaktion durchgeführt werden. Beispielsweise kann dabei so vorgegangen werden, dass die Verbindung der Formel V in verdünnter Natron- oder Kalilauge erhitzt und anschließend mit Salz- oder Schwefelsäure neutralisiert wird. Ein entsprechendes
5 Vorgehen ist beispielsweise bereits aus US-A 5,111,327 bekannt.

Das Ansäuern kann beispielsweise durch Zugabe von Säuren, insbesondere von Essigsäure bei Temperaturen von 10 bis 50°C erfolgen. Vorzugsweise wird soviel
10 Säure zugegeben, dass sich bei der Temperatur der Umsetzung ein pH-Wert von 1 bis 5 einstellt.

Auch die Decarboxylierung kann auf an und für sich bekannte Weise durchgeführt werden (US-A 5,111,327 und EP 339 340 B1). Beispielsweise wird die Verbindung der Formel V nach der Verseifung und dem Ansäuern in Ethanolamin auf hohe
15 Temperaturen, z. B. 160 bis 200°C, oder in einem dipolaren aprotischen Lösemittel wie Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid in Gegenwart eines Katalysators wie basischem Kupfercarbonat oder Kupferchromit/Chinolin erhitzt.

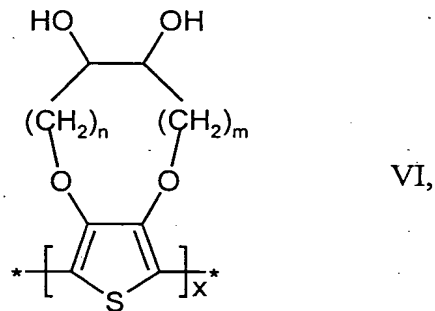
Die Verbindungen der Formel I und II lassen sich zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Oligo- und Polymeren verwenden. Dabei kann sowohl nur eine Verbindung der Formel I oder II als Monomer eingesetzt werden, als auch ein Gemisch verschiedener Verbindungen, die unter die Definition der Formeln I und II fallen. Es ist überdies möglich, neben einer oder mehrerer Verbindungen der Formeln I und II auch weitere Thiophen-Derivate als Monomere zuzusetzen, insbesondere 3,4-
20 Ethylendioxythiophen.
25

Die Polymerisation erfolgt entsprechend dem Vorgehen bei der Polymerisation bekannter Thiophen-Derivate. Sie kann beispielsweise oxidativ mit Oxidationsmitteln wie Eisen-III-chlorid oder anderen Eisen-III-Salzen, H₂O₂, Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat oder elektrochemisch erfolgen.
30

Die Erfindung betrifft daher weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formeln I und II zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Oligo- und Polymeren und elektrisch leitfähige Oligo- und Polymere, die durch Polymerisation einer Verbindung der Formel I und/oder II hergestellt werden.

5

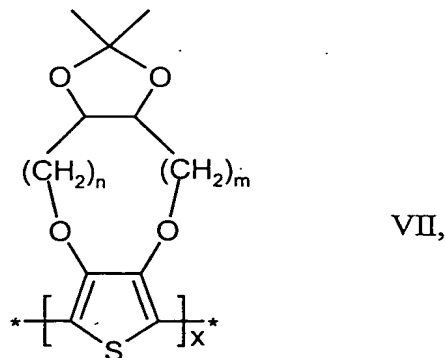
Die Erfindung betrifft insbesondere elektrisch leitfähige Oligo- und Polymere, die als Wiederholungseinheiten Struktureinheiten der Formel VI



10 wobei

n und m jeweils unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und x für eine ganze Zahl von 2 bis 10000 stehen.

15 und/oder der Formel VII,



wobei

n und m für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und x für eine ganze Zahl von 2 bis 10000 stehen,

enthalten.

5

Bevorzugt steht x für 2 bis 5000, insbesondere bevorzugt für 2 bis 100.

10

Die Struktureinheiten der Formeln VI und VII können, wie in den Formeln dargestellt, neutral sein. Es ist aber auch möglich, dass sie eine positive Ladung tragen. In diesem Fall enthalten die erfindungsgemäßen Polymere Anionen als Gegenionen. Vorzugsweise sind diese Anionen wiederum polymer aufgebaut, insbesondere bevorzugt handelt es sich bei den Polyanionen um Polystyrolsulfonat.

15

Die erfindungsgemäßen Oligo- oder Polymere können beispielsweise als Lochinjektionsschicht in organischen Leuchtdioden, als Glättungsschicht für ITO-Schichten in organischen Leuchtdioden, als farbgebende elektrochrome oder ionenspeichernde Gegenelektrode in elektrochromen Anordnungen oder in organischen Feldeffekt-Transistoren zum Einsatz kommen.

20

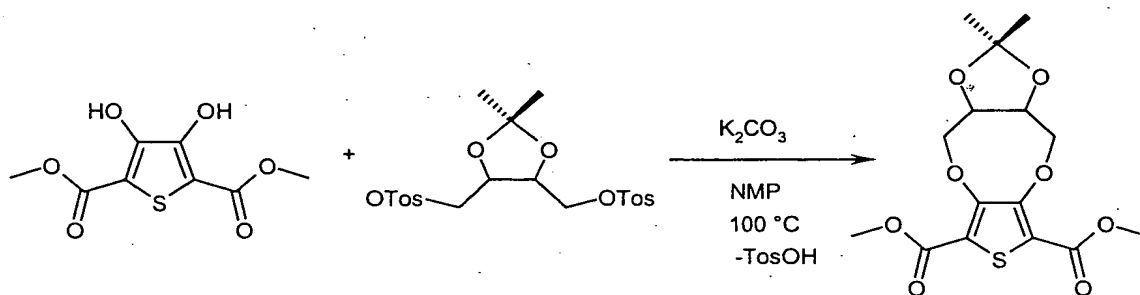
Gegenstand der Erfindung sind auch Mischungen der erfindungsgemäßen Thiophen-Derivate der Formeln I oder II mit 3,4-Ethylendioxythiophen (EDT).

25

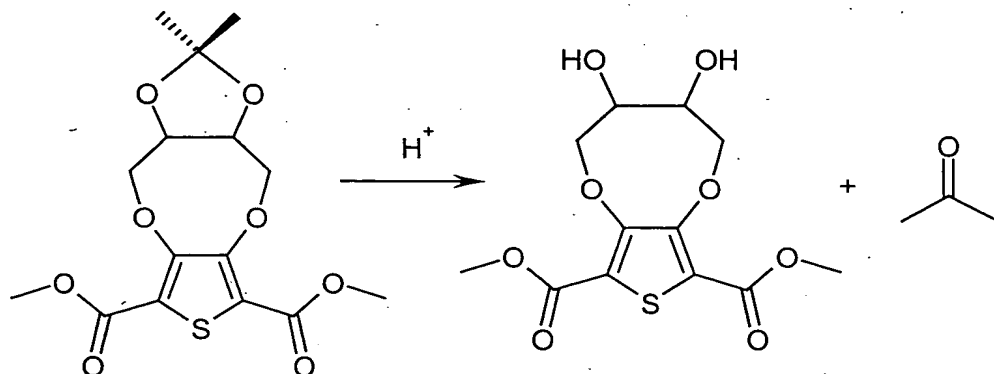
Diese nachfolgenden Beispiele sind nicht als Einschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens zu verstehen, sondern dienen ausschließlich der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele**Beispiel 1**

5 2,46 g (0,0106 mol) 3,4-Dihydroxy-thiophen-1,2-dimethylester (Bayer AG, Leverkusen) und 5 g (0,0106 mol) 1,4-Di-o-Tosyl-2,3-isopropyliden-D-threitol (Fa. Aldrich) wurden gemeinsam mit 3,66 g (0,0265 mol) Kaliumcarbonat in 130 ml getrocknetem N-Methylpyrrolidon (NMP) 18 Stunden bei 100°C gerührt. Der Reaktionsansatz wurde zur Aufarbeitung mit Wasser und Methylenchlorid versetzt und neutralgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen der organischen Phase und Trocknung erhielt man 2,2 g eines braunen Rohproduktes, welches das gewünschte Produkt mit der Masse 358 als Hauptkomponente enthält (Analyse GC-MS).

**Beispiel 2**

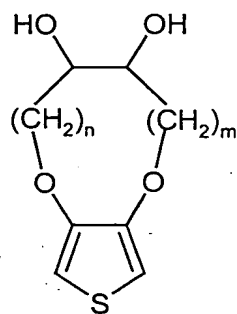
20 Durch Chromatographie über Siliciumdioxid mit einer Mischung aus Toluol/Ethylacetat (zu Beginn 10 Volumenteile Toluol auf 1 Volumenteil Ethylacetat, dann 5:1, 3:1 und schließlich 1:1) erhielt man nach Abspaltung der Schutzgruppe das gewünschte Diol mit der Masse 318 (Analyse GC-MS nach Trimethylsilyl-Derivatisierung (TMS-Derivatisierung); Di-TMS-MG 462).

**Beispiel 3**

- 5 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Menge der Edukte vervierfacht wurde. Man erhielt 9,3 g eines dunkelbraunen Rohproduktes, welches nach chromatographischer Reinigung und Spaltung analog Beispiel 2 2,0 g (0,0063 mol, 14,9 % der Theorie) eines gelben kristallinen Feststoffs als Produkt lieferte. Die Freisetzung der freien Thiophenverbindung kann in bekannter Weise durch Esterspaltung (Verseifung und
- 10 Ansäuern) und Decarboxylierung, beispielsweise analog US-A 5,111,327 und EP 339 340 B1 erfolgen.

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I

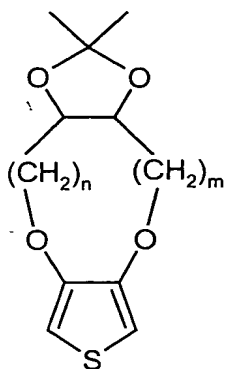


wobei

n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen.

2. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n und m jeweils 1 bedeuten.

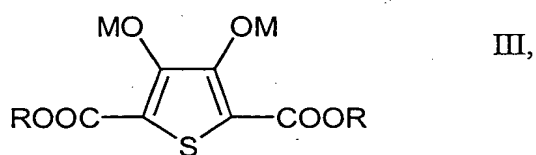
3. Verbindung der Formel II



wobei

n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen.

4. Verbindung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass n und m jeweils 1 bedeuten.
5. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß wenigstens eines der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Thiophen der Formel III

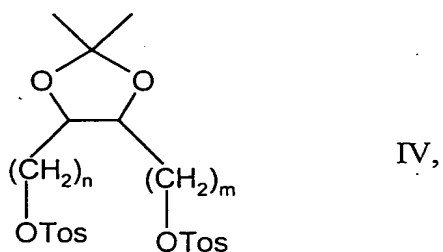


wobei

R für C₁-C₁₈-Alkyl und

M für H, Li, Na oder K steht,

mit einer Verbindung der Formel IV.

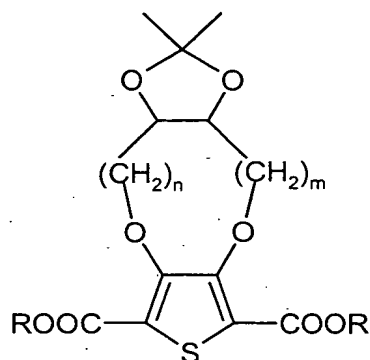


wobei

n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

Tos für p-Toluolsulfonyl steht,

zu einer Verbindung der Formel V



V,

wobei

5

R, n und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

umgesetzt und die Verbindung der Formel V anschließend verseift, angesäuert und decarboxyliert wird.

10

6. Verwendung einer Verbindung gemäß wenigstens eines der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung eines elektrisch leitfähigen Oligo- oder Polymers.

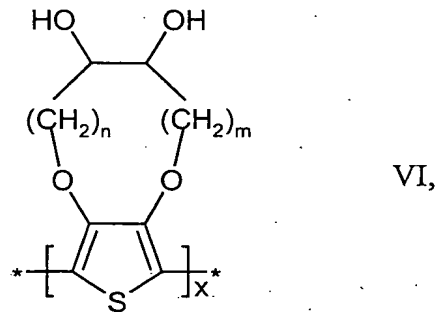
7. Verwendung einer Verbindung gemäß wenigstens eines der Ansprüche 1 bis 4 bei der Kondensatorherstellung.

15

8. Verwendung einer Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß wenigstens eines der Ansprüche 1 bis 4 und 3,4-Ethylendioxythiophen bei der Kondensatorherstellung.

20

9. Elektrisch leitfähiges Oligo- oder Polymer enthaltend Struktureinheiten der Formel VI



5

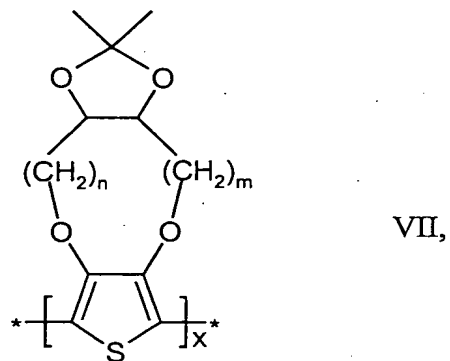
wobei

n und m jeweils unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

x für eine ganze Zahl von 2 bis 10000 stehen.

10

und/oder der Formel VII,



wobei

15

n und m für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

x für eine ganze Zahl von 2 bis 10000 stehen.

10. Elektrisch leitfähiges Oligo- oder Polymer gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um ein Copolymer handelt, das neben Struktureinheiten der Formel VI und/oder VII auch 3,4-Ethylendioxythiophen-Struktureinheiten enthält.

5

11. Verwendung eines elektrisch leitfähigen Oligo- oder Polymers gemäß Anspruch 9 oder 10 als Lochinjektionsschicht in organischen Leuchtdioden, Glättungsschicht für ITO-Schichten in organischen Leuchtdioden oder als farbgebende elektrochrome oder ionenspeichernde Gegenelektrode in elektrochromen Anordnungen.

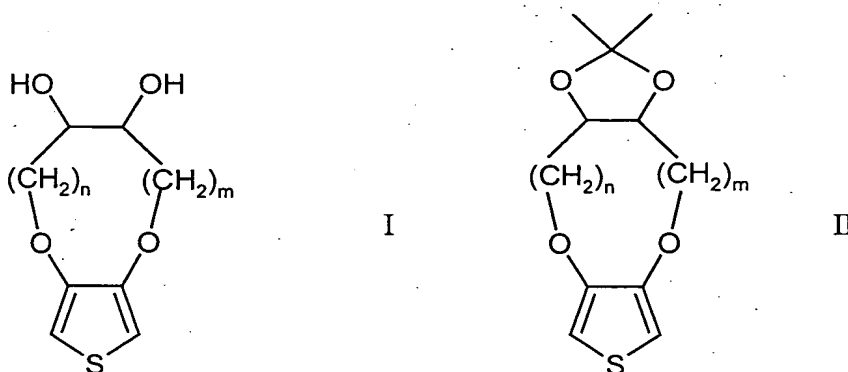
10

12. Verwendung eines elektrisch leitfähigen Oligo- oder Polymers gemäß Anspruch 9 oder 10 in organischen Feldefekt-Transistoren.

3,4-Alkylendioxythiophen-Diole, deren Herstellung und Verwendung in Kondensatoren

Zusammenfassung

3,4-Alkylendioxythiophen-Derivate der Formeln I und II



wobei n und m für eine ganze Zahl stehen, deren Herstellung und die Verwendung zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Oligo- oder Polymeren, insbesondere zur Herstellung von Feststoffelektrolyten für Elektrolytkondensatoren, sowie Oligo- oder Polymere, die diese 3,4-Alkylendioxythiophen-Derivate als Wiederholungseinheit enthalten.